

REFRIGERATING MACHINE OIL FOR HYDROCARBON REFRIGERANT

Publication number: JP2003041278

Publication date: 2003-02-13

Inventor: KAIMAI TAKASHI; TAKAHASHI HITOSHI

Applicant: JAPAN ENERGY CORP

Classification:

- international: **C09K5/04; C10M105/34; C10M105/38; C10N30/00; C10N30/08; C10N30/10; C10N40/30; C09K5/00; C10M105/00; (IPC1-7): C10M105/38; C09K5/04; C10N30/00; C10N30/08; C10N30/10; C10N40/30**

- european:

Application number: JP20010231423 20010731

Priority number(s): JP20010231423 20010731

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003041278

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refrigerating machine oil which has appropriate compatibility with and solubility in a hydrocarbon refrigerant, can maintain a viscosity which does not adversely affect its lubricity, can reduce the filling amount of the refrigerant and, in addition, has excellent lubricity, electrical insulating properties, stability and the like. **SOLUTION:** The refrigerating machine oil for a hydrocarbon refrigerant comprises an ester of one or more kinds of a 5-10C neopentyl polyol with one or more kinds selected from a 5-9C linear or branched monovalent fatty acid as the major component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41278

(P2003-41278A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

C 1 0 M 105/38

C 1 0 M 105/38

4 H 1 0 4

C 0 9 K 5/04

C 0 9 K 5/04

// C 1 0 N 30:00

C 1 0 N 30:00

C

Z

30:08

30:08

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-231423(P2001-231423)

(22) 出願日

平成13年7月31日 (2001. 7. 31)

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 開米 貴

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 高橋 仁

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 100090941

弁理士 藤野 清也 (外2名)

Fターム(参考) 4H104 BB34A LA04 LA05 LA13

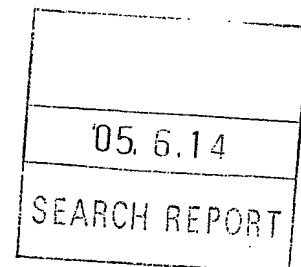
LA20 PA20

(54) 【発明の名称】 炭化水素冷媒用冷凍機油

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素冷媒に対して適度の相溶性、溶解性を有し、潤滑性を損なわない粘度を保持でき、冷媒の充填量を少なくすることができるとともに、優れた潤滑性、電気絶縁性や安定性等を有する冷凍機油を提供すること

【解決手段】 炭素数5～10のネオペンチルポリオールの1種以上と炭素数5～9の直鎖または分枝の1価脂肪酸から選ばれた1種以上とのエステルを主成分とすることからなる炭化水素冷媒用冷凍機油。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数5～10のネオペンチルポリオール
の1種以上と炭素数5～9の直鎖または分枝の1価脂
肪酸から選ばれた1種以上とのエステルを主成分とする
ことからなる炭化水素冷媒用冷凍機油。

【請求項2】 前記1価脂肪酸が分枝脂肪酸であること
からなる請求項1に記載の炭化水素冷媒用冷凍機油。

【請求項3】 前記分枝の1価脂肪酸が、2-エチルヘ
キサン酸または3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸のい
ずれか1種以上であることからなる請求項1に記載の炭
化水素冷媒用冷凍機油。

【請求項4】 前記ネオペンチルポリオールが、ネオペ
ンチルグリコールまたはペンタエリスリトールのいづれ
か1種以上であることからなる請求項1～3のいずれか
一つの請求項に記載の潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素、例えばエタ
ン、プロパン、ブタン、イソブタン等を冷媒として使用
する冷凍機油に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、冷凍機、空調機、冷蔵庫等には、
冷媒としてフッ素と塩素を構成元素とするフロン、例え
ばクロロフルオロカーボン(CFC)であるR-11(トリク
ロロモノフルオロメタン)、R-12(ジクロロジフルオロ
メタン)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)で
あるR-22(モノクロロジフルオロメタン)等のフロンが
使用されてきたが、最近のオゾン層破壊問題に関連し、
国際的にその生産及び使用が規制され、現在では、塩素
を含有しない、例えば、ジフルオロメタン(R-32)、テ
トラフルオロエタン(R-134またはR-134a)などの新し
い水素含有フロン冷媒に転換されてきている。しかし、
これらのHFCは、オゾン層を破壊しないものの温室効
果が大きく、近年問題となっている地球温暖化の観点か
らは必ずしも優れた冷媒ではない。

【0003】そこで、炭素数1～5程度の低級炭化水素
やアンモニア、二酸化炭素等がオゾン層を破壊すること
なく、地球温暖化への影響も前記の塩素系あるいは非塩
素系フッ化炭化水素に比べて非常に低いことから、最近、
見直されている。すなわち、これらの化合物は冷媒
として古くから使用されていたが、上記フロン系冷媒で
培われた圧縮機、凝縮器、絞り装置、蒸発器等からなる
冷却効率の高い冷凍システムに採用することが検討され
てきており、低級炭化水素冷媒用の潤滑剤として、冷媒
と相溶性のある、例えばナフテン系又はパラフィン系の
鉱物油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル
油、フッ素油が提案されている(特開平10-130685号公
報)。

【0004】しかしながら、炭化水素冷媒は鉱油等の潤
滑剤に対する溶解度が大きいため、上記のような潤滑剤

を用いると、潤滑剤の粘度が低くなり、潤滑性を確保で
きなくなるとともに、冷媒の充填量を多くする必要があ
る。一方、冷媒である低級炭化水素は可燃性であるた
め、その充填量はできる限り低くすることが要求されて
いる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を
解決したもので、本発明の目的は、炭化水素冷媒に対し
て適度の相溶性、溶解性を有し、潤滑性を損なわない粘
度を保持でき、冷媒の充填量を少なくすることができる
とともに、優れた潤滑性、電気絶縁性や安定性等を有す
る冷凍機油を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を
達成するために、鋭意研究を進めた結果、極限られたエ
ステルが、炭化水素冷媒に対し程良い相溶性、溶解性を
有するとともに、高い電気絶縁性、低い吸湿性、良好な
潤滑性、高い熱酸化安定性を有しており、炭化水素冷媒
用の冷凍機油として優れていることを見出し、本発明に
想到した。

【0007】本発明は、炭素数5～10のネオペンチル
ポリオールの1種以上と炭素数5～9の直鎖または分枝
の1価脂肪酸から選ばれた1種以上とのエステルを主成
分とすることからなる炭化水素冷媒用冷凍機油に関し、
好ましくは、前記1価脂肪酸が分枝脂肪酸、特に好まし
くは、2-エチルヘキサン酸または3, 5, 5-トリメチ
ルヘキサン酸のいずれか1種以上であり、さらに、好ま
しくは前記ネオペンチルポリオールが、ネオペンチルグ
リコールまたはペンタエリスリトールのいずれか1種以
上であることからなる炭化水素冷媒用冷凍機油に關す
る。

【0008】

【発明の実施の態様】本発明における炭素数5～10の
ネオペンチルポリオールとしては、例えば、ネオペンチ
ルグリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロール
プロパン、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエ
タン、トリメチロールブタン等を用いることができる。
炭素数が10を超えるネオペンチルポリオールは、炭化
水素部分が大きくなりすぎて、これから合成されたエス
テルは冷媒の炭化水素との相溶性、溶解性が増大し、本
発明の目的を達成することができない。かかる目的で
は、ネオペンチルグリコールやペンタエリスリトールが
特に好ましい。

【0009】また、本発明においては、炭素数5～9の
直鎖の1価脂肪酸としては、n-ヘプタン酸、n-ヘキサン
酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸を、また
分枝の1価脂肪酸としては、前記直鎖の酸の構造異性体
全てを含むものであるが、適度の相溶性、溶解性及び最
適の潤滑性を得るためには、2-エチルヘキサン酸、3,
5, 5-トリメチルヘキサン酸またはそれらの混合物を用

いることが好ましい。

【0010】本発明においては、上記ネオペンチルポリオール¹の1種と直鎖または分枝の1価脂肪酸の1種とをエステル化したもの（エステル化合物）を、そのまま、あるいは異なる種類のエステルを複数混合（エステル混合物）して、または、ネオペンチルポリオール¹の1種と直鎖または分枝の1価脂肪酸の2種以上の混合物（酸混合物）とのエステル、あるいはネオペンチルポリオール¹の2種以上の混合物（アルコール混合物）と直鎖または分枝の1価脂肪酸の1種とのエステル、もしくはネオペンチルポリオール²の2種以上の混合物（アルコール混合物）と直鎖または分枝の1価脂肪酸の2種以上の混合物（酸混合物）とのエステル等から1種または2種以上のエステルを適宜選定して用いることにより、各種冷凍機の要求する望ましい特性を満足するように調製するとよい。

【0011】例えば、（1）ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸30～70重量部と3,5,5-トリメチルヘキサン酸70～30重量部の酸混合物とをエステル化して得られた混合エステル20～60重量部と、ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのエステル20～60重量部及びネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のエステル10～40重量部を混合したもの、（2）ペンタエリスリトールと2-メチルヘキサン酸30～70重量部と2-エチルヘキサン酸70～30重量部の酸混合物とのエステル、（3）ペンタエリスリトールと2-メチルヘキサン酸とのエステル10～40重量部とネオペンチルグリコールと2-メチルヘキサン酸とのエステル90～60重量部とのエステル混合物、等が、炭化水素冷媒に対して適度の相溶性、溶解性を有し、潤滑性、電気絶縁性や安定性等に、特に優れた冷凍機油として用いることができる。

【0012】本発明に用いるエステルは、上記特定のネオペンチルポリオールと特定の脂肪酸との脱水反応によるエステル化反応、あるいは脂肪酸の誘導体である酸無水物、酸クロライド等を経由しての一般的なエステル化反応や各誘導体のエステル交換反応によって得ることができる。

【0013】上記方法で得られるエステルは、未反応で残存する酸および水酸基を特に制限するものではないが、カルボキシル基や水酸基は残存しないことが好ましい。カルボキシル基の残存量が多いと、冷凍機内部に使用されている金属との反応により金属石けんなどを生成し、沈殿するなどの好ましくない現象も起こるため、酸価が3mgKOH/g以下のものが好ましく、0.1mgKOH/g以下のものがより好ましい。また、水酸基の残存量が多いと、エステルが低温において白濁し、冷凍サイクルのキャピラリー装置を閉塞させる等、好ましくない現象が起こるため、水酸基価は50mgKOH/g以下とすることが好ましく、10mgKOH/g以下のものがより好ましい。

【0014】上記エステルを主成分とする本発明の冷凍機油は、炭化水素冷媒を用いた冷凍機油として用いると、低温から高温までの広い領域で、相互に適切な相溶性、溶解性を示してその潤滑性及び熱安定性を大幅に向上させることができる。さらに、代替フロン用冷凍機油として用いられているポリアルキレングリコール（PAG）等に較べると、はるかに電気絶縁性が高く、かつ吸湿性も小さい。

【0015】なお、本発明に係る冷凍機油には、冷凍機油としての機能を満足する範囲において、PAG、アルキルベンゼンや鉱油等の潤滑油を適宜混合でき、また従来、冷凍機油に使用されている酸化防止剤、摩耗防止剤、エポキシ化合物等の添加剤を適宜添加することができる。

【0016】本発明の冷凍機油は、炭素数1～5の低級炭化水素、特に、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン等を冷媒として用いる冷凍機の潤滑油として用いられ、特に、圧縮機、凝縮器、絞り装置（膨張弁またはキャピラリーチューブ等の冷媒流量制御部）、蒸発器等を有し、これらの間で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍システムで、特に、ロータリーコンプレッサ等の高圧コンプレッサを有する冷凍機における潤滑油として、好適に使用できる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0018】供試油

（1）実施例1の供試油：次の3種のエステル混合物（酸価0.01mgKOH/g、水酸基価2.5mgKOH/g）

（a）ペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物（重量比1/1）とのエステル；40重量部

（b）ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのエステル；40重量部

（c）ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸とのエステル；20重量部

【0019】（2）実施例2の供試油：ペンタエリスリトールと、2-メチルヘキサン酸と2-エチルヘキサン酸の混合物（重量比1/1）とのエステル（酸価0.01mgKOH/g、水酸基価2.0mgKOH/g）

【0020】（3）実施例3の供試油：次の2種のエステル混合物（酸価0.01mgKOH/g、水酸基価2.0mgKOH/g）

（d）実施例1の（b）のエステル；20重量部

（e）実施例1の（c）のエステル；80重量部

【0021】（4）比較例1の供試油：パラフィン系鉱油からなる冷凍機油（フレオールS10；ジャパンエナジー製）

（5）比較例2の供試油：パラフィン系鉱油からなる冷凍機油（フレオールS32；ジャパンエナジー製）

【0022】(6) 比較例3の供試油：ナフテン系鉱油からなる冷凍機油（スニソ3GS；日本サン石油社製）

(7) 比較例4の供試油：ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテル（アデカカーポールM-30；旭電化工業社製）

【0023】(8) 比較例5の供試油：2-エチルヘキサノールとパルミチン酸のモノエステル（ユニスターMB-816；日本油脂社製）

(9) 比較例6の供試油：次の2種のカーボネート混合物（酸価0.01mgKOH/g）

(f) ジベンジルカーボネート；50重量部

(g) ベンジル-フェニルエチルカーボネート；50重量部

【0024】溶解性試験

供試油15gをガラス製耐圧容器に入れ、イソブタン3～10g封入し、温度を室温から80℃の間で数点設定し、イソブタンを溶解した試供油の体積およびその時の圧力から、計算により温度/圧力/溶解度曲線を作成した。その溶解度から代表的な実用条件である60℃、0.6MPaでの各試供油のイソブタン溶解量（溶解イソブタン/（試供油+溶解イソブタン）；重量%）を読みとり、この結果を、試供油の動粘度とともに表1に示す。

【0025】

【表1】

試供油	動粘度 (40℃) mm ² /s	イソブタン溶解量 (60℃, 0.6MPa) 重量%
実施例1	32	22
実施例2	32	23
実施例3	10	27
比較例1	10	71
比較例2	32	65
比較例3	30	67
比較例4	33	18
比較例5	8	51
比較例6	8	40

【0026】上記供試油について、冷凍機油としての次の各性能を、次に示す条件の下で測定、評価し、その結果を表2に示す。

潤滑性 ASTM D-3233-73に準拠し、ファレックス（Falex）焼付荷重をイソブタンの吹き込み制御雰囲気下（70ml/min）で測定した。

熱安定性 ANSI/ASHRAE 97-1983に準じ、供試油20gとイソブタン5gと触媒（鉄、銅、アルミニウムの各線）をステンレス製ポンペ（100ml）に封入し、175℃に加熱して10日間保持した後、供試油の色相（ASTM表示）および酸価を測定した。

【0027】電気絶縁性 JIS C2101に基づき80℃における体積抵抗率を求めた。

吸湿性 100mlビーカにサンプル油60gを入れ、温度25℃、湿度70%の雰囲気にて開放状態で3時間静置後、水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。

【0028】

【表2】

供試油	焼付荷重 (N)	熱安定性		体積抵抗率 (Ω・cm)	吸湿性 (水分 ppm)
		色相 (ASTM)	酸価 (mgKOH/g)		
実施例1	4500	L0.5	0.01	3.5×10 ¹³	320
実施例2	4600	L0.5	0.01	3.5×10 ¹³	330
実施例3	4000	L0.5	0.01	2.5×10 ¹³	280
比較例1	1700	L1.0	0.01	4.0×10 ¹⁴	40
比較例2	2060	L1.0	0.01	5.0×10 ¹⁴	35
比較例3	2040	L1.0	0.01	4.0×10 ¹⁴	35
比較例4	2800	L0.5	0.78	5.0×10 ¹¹	3760
比較例5	3000	L0.5	0.18	6.0×10 ¹²	450
比較例6	3200	L0.5	0.35	7.0×10 ¹²	510

【0029】表1および表2から分かるように、本発明に係るエステルが、比較例1～3の鉱油系冷凍機油、比較例5のモノエステル、比較例6のカーボネート等と比較すると冷媒の溶解度が適度に低く、冷媒充填量を少なくすることができる。また、比較例4のエーテルは冷媒

との溶解性は低いものの、体積抵抗率で示される電気特性が本発明のエステルより約100倍悪く、かつ熱安定性も悪く、さらには、吸湿性も高く、冷凍機油として適さないことが分かる。比較例5、6のモノエステル及びカーボネートも本発明のエステルと比較すると冷媒との

溶解性だけでなく、潤滑性、熱安定性、電気特性で劣ることが分かる。

【0030】

【発明の効果】本発明の冷凍機油は、炭化水素冷媒に対

し程良い相溶性、溶解性を有するとともに、高い電気絶縁性、低い吸湿性、良好な潤滑性、高い熱酸化安定性を有しているため、冷凍機油として総合性能に優れているという格別の効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 1 0 N 30:10

C 1 0 N 30:10

40:30

40:30

THIS PAGE BLANK (USPTO)